

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 9 日 (09.06.2005)

PCT

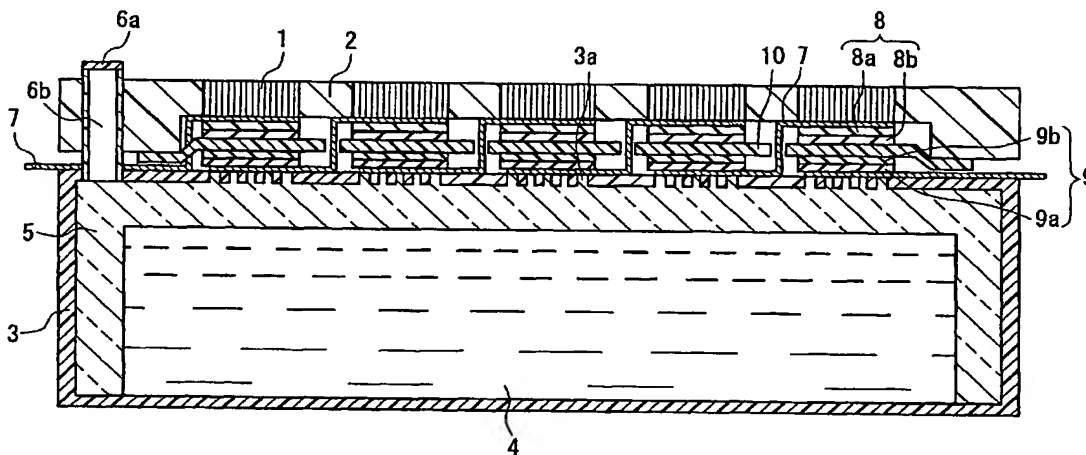
(10) 国際公開番号  
WO 2005/053073 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/02, 4/86, 4/90, 8/10 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/017364 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柏野博志 (KASHINO, Hiroshi). 有島康夫 (ARISHIMA, Yasuo). 中井敏浩 (NAKAI, Toshihiro). 中村新吾 (NAKA-MURA, Shingo). 柴田進介 (SHIBATA, Shinsuke). 西原昭二 (SAIBARA, Shoji).  
(22) 国際出願日: 2004 年 11 月 22 日 (22.11.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願 2003-396187  
2003 年 11 月 26 日 (26.11.2003) JP (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTOR-NEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 30 号 OAP タワー 2 6 階 Osaka (JP).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅 1 丁目 1 番 8 8 号 Osaka (JP). (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

[続葉有]

(54) Title: POWER GENERATING ELEMENT FOR LIQUID FUEL CELL, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LIQUID FUEL CELL USING SAME

(54) 発明の名称: 液体燃料電池用発電素子およびその製造方法、並びにそれを用いた液体燃料電池



(57) Abstract: Disclosed is a liquid fuel cell comprising a positive electrode (8) for reducing oxygen, a negative electrode (9) for oxidizing a fuel, a solid electrolyte (10) arranged between the positive electrode (8) and the negative electrode (9), and a liquid fuel (4). The positive electrode (8) and the negative electrode (9) respectively include catalyst layers (8b, 9b) each having a thickness of not less than 20  $\mu\text{m}$ , and at least one of the catalyst layers (8b, 9b) has fine pores having a diameter of 0.3-2.0  $\mu\text{m}$ . In this connection, the volume of such fine pores having a diameter of 0.3-2.0  $\mu\text{m}$  relative to the total volume of the fine pores is not less than 4%. Consequently, there can be obtained a liquid fuel cell having a high power density wherein the fine pore structure within the catalyst layer is optimized, thereby enabling a sufficient catalytic performance.

(57) 要約: 酸素を還元する正極 (8) と、燃料を酸化する負極 (9) と、正極 (8) と負極 (9) との間に配置された固体電解質 (10) と、液体燃料 (4) とを備えた液体燃料電池であって、正極 (8) および負極 (9) がそれぞれ厚さ 20  $\mu\text{m}$  以上の触媒層 (8b)、(9b) を含み、触媒層 (8b)、(9b) の少なくとも一方は、細孔径 0.3  $\mu\text{m}$  ~ 2.0  $\mu\text{m}$  の細孔を有し、その細孔容積が全細孔容積に対して 4% 以上である液体燃料電池とする。これにより、触媒層内の細孔構造が最適化されて触媒能力が十分に発揮される出力密度の高い液体燃料電池を提供できる。



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 液体燃料電池用発電素子およびその製造方法、並びにそれを用いた液体燃料電池

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、液体燃料電池に関し、特にその液体燃料電池用発電素子およびその製造方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 近年、パソコン、携帯電話などのコードレス機器の普及に伴い、その電源である二次電池はますます小型化、高容量化が要望されている。現在、エネルギー密度が高く、小型軽量化が図れる二次電池としてリチウムイオン二次電池が実用化されており、ポータブル電源として需要が増大している。しかし、使用されるコードレス機器の種類によっては、このリチウム二次電池では未だ十分な連続使用時間を保証する程度までには至っていない。
- [0003] このような状況の中で、上記要望に応え得る電池として、液体燃料を直接電池の反応に利用する直接メタノール型燃料電池(DMFC)と、水素を電池の反応に利用する固体高分子型燃料電池(PEFC)がある。DMFCは主としてポータブル電源として開発されており、PEFCは主として自動車用電源や家庭用分散型電源として注目されている。
- [0004] DMFCとPEFCとは、ともにほぼ同じ材料でその発電素子が構成されている。具体的には、正極の触媒には例えばPtを担持した高比表面積のカーボンなどが用いられ、固体電解質には例えばプロトン伝導性固体高分子膜などが用いられ、負極の触媒には例えばPtRu合金を担持した高比表面積のカーボンなどが用いられている。なお、PEFCの負極の触媒としてはPtが最も優れているが、水素燃料中に若干含まれるCOによる被毒を抑制するためにPtRu合金が使用されている。ここで、両者が最も大きく異なる点は、PEFCには燃料である水素をメタノール、ガソリンまたは天然ガスなどから製造するための改質器が必要なのに対し、DMFCには必要ないことである。そのためDMFCはコンパクト化が可能であり、近年ポータブル電源として注目さ

れている。

- [0005] しかし、PEFCに比べてDMFCの出力密度はかなり低いのが現状である。その原因の一つは、負極でメタノールを酸化する際に必要な触媒の能力が十分でないことである。現在使用されている最も優れた負極の触媒は、PEFCでも用いられているPtRu合金である。DMFCでは、このPtRu合金をカーボンに担持した触媒をPEFCに比べて大量に使用することにより、その低い触媒能力をある程度は補っている。具体的な電極面積当たりの触媒量としては、PEFCが $0.01\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ であるのに対して、DMFCでは $0.5\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 20\text{mg}/\text{cm}^2$ としている。
- [0006] さらに、DMFCでは、正極でも同様に大量に触媒が必要になる。これは、メタノールが固体高分子膜を透過して正極に達することに起因する。即ち、正極に達したメタノールは正極触媒上で酸素との燃焼反応を起こすため、正極での本来の電池反応である酸素還元反応に利用できる触媒が減少することになる。従って、正極でも本来の酸素還元反応に必要な触媒量より多くの触媒を使用しなければならない。このためDMFCではPEFCに比べて大量の触媒が正極にも必要になる。なお、PEFCでも水素の透過が起こっているが、その量は微量でありDMFCに比べて影響は極めて小さい。
- [0007] このように、DMFCではPEFCに比べて触媒を多く使用しているにもかかわらず、未だに満足のいく出力密度が得られていない。今後さらにDMFCの出力密度の向上を達成するためには、触媒の利用率を向上させるための電極構造を検討しなければならない。具体的には、空気(酸素)やメタノールが電極内部の各反応場へ到達するための細孔構造の最適化が必要である。
- [0008] 一方、PEFCの触媒層内の細孔構造の最適化技術としては、従来より種々の提案がなされている(下記特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6参照。)。特許文献1では、塗布した触媒層内の固体高分子電解質溶液を湿式凝固させ、触媒層の細孔径を $0.05\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ に分布させて、最適化している。また、特許文献2では、 $0.5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の粒子または $10\text{nm} \sim 100\text{nm}$ のゾル粒子を添加して、触媒層の平均細孔径を $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、細孔容積を $0.1\text{cm}^3/\text{g} \sim 1.5\text{cm}^3/\text{g}$ とする構造を採用して最適化している。その他に、触媒層の細孔

径に注目した電極作製方法の例としては、特許文献3では $0.04\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ 、特許文献4では $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ 、特許文献5では $0.5\mu\text{m}$ 以下、特許文献6では $0.06\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ をそれぞれ細孔径の最適値としている。

特許文献1:特開2000-353528号公報

特許文献2:特開2001-202970号公報

特許文献3:特開平8-88007号公報

特許文献4:特開2002-110202号公報

特許文献5:特開2002-134120号公報

特許文献6:特開2003-151564号公報

[0009] しかし、DMFCでは前述の通りPEFCよりも大量の触媒が使用されており、PEFCに比べて触媒層が厚くなっている。そのため、触媒層の内部まで空気(酸素)やメタノールを到達させるためには、DMFCの触媒層の細孔は、PEFCの触媒層の細孔と比較して大きくなければならない。一方で触媒層が厚いDMFCでは、触媒層の細孔が大きすぎると電子伝導性およびイオン伝導性が著しく低下してしまう。このため、PEFCの触媒層内の細孔構造の最適化技術として提案されている前述の特許文献1～6の技術をDMFCにそのまま適用しても、十分な出力密度が得られない。

[0010] このように、DMFCの触媒層の細孔構造は、PEFCとは異なる独自の最適化技術が必要となるが、現状では未だにその最適化技術は提案されていない。

#### 発明の開示

[0011] 本発明の液体燃料電池用発電素子は、酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に配置された固体電解質とを備えた液体燃料電池用発電素子であって、前記正極および前記負極が、それぞれ厚さ $20\mu\text{m}$ 以上の触媒層を含み、前記それぞれの触媒層の少なくとも一方は、細孔径 $0.3\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ の細孔を有し、前記細孔の細孔容積が、全細孔容積に対して4%以上であることを特徴とする。

[0012] また、本発明の液体燃料電池は、上記液体燃料電池用発電素子と液体燃料とを備えていることを特徴とする。

[0013] また、本発明の液体燃料電池用発電素子の製造方法は、上記液体燃料電池用発

電素子の製造方法であって、触媒層の製造工程として、触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を溶媒に分散させる工程と、前記溶媒を除去して、前記材料を凝集させて複合粒子を形成する工程と、前記複合粒子を粉碎する工程とを含むことを特徴とする。

[0014] また、本発明の液体燃料電池用発電素子の製造方法は、上記液体燃料電池用発電素子の製造方法であって、触媒層の製造工程として、触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を造粒することにより複合粒子を形成する工程を含むことを特徴とする。

[0015] 本発明は、触媒層内の細孔構造を最適化することにより、電子伝導性およびイオン伝導性を低下させることなく、空気(酸素)や液体燃料が電極内部の各反応場へ到達しやすくし、触媒能力が十分に発揮され、出力密度の高い液体燃料電池を提供できる。

#### 図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、本発明の液体燃料電池の一例を示す断面図である。

[図2]図2は、本発明の液体燃料電池用発電素子の一例を示す断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0017] 先ず、本発明の液体燃料電池用発電素子の実施の形態について説明する。本発明の液体燃料電池用発電素子の一例は、酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、上記正極と上記負極との間に配置された固体電解質とを備え、上記正極および上記負極が、それぞれ厚さ $20\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $40\mu\text{m}$ 以上の触媒層を含み、上記それぞれの触媒層の少なくとも一方は、細孔径 $0.3\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ の細孔を有し、その細孔容積が、全細孔容積に対して4%以上、より好ましくは8%以上であることを特徴とする。

[0018] なお、本発明においては、上記全細孔容積は、細孔径が $10\text{nm}$ ～ $100\mu\text{m}$ の範囲の細孔について求めるものとする。

[0019] 触媒層の細孔径 $0.3\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ の細孔容積が、全細孔容積に対して4%以上であることにより、電子伝導性およびイオン伝導性を低下させることなく、正極であれば空気(酸素)が、負極であれば液体燃料が、それぞれの電極内部の各反応場へ

到達しやすくなり、それぞれの触媒能力が十分発揮され、出力密度の高い液体燃料電池用発電素子を提供できる。

- [0020] 上記細孔容積の割合の上限値については、40%以下が好ましい。40%を超えると触媒層の作製が困難となるからである。
- [0021] 触媒層の厚さを20  $\mu\text{m}$ 以上としたのは、前述したDMFCの特有の問題を解決するために触媒量を大量に保持するためである。現状の触媒を使用する限り、触媒層の厚さが20  $\mu\text{m}$ を下回ると十分な出力密度が得られない。本実施形態の液体燃料電池用発電素子では、このように触媒層が厚くても、上述のように出力密度の高い液体燃料電池用発電素子を提供できる。
- [0022] 触媒層に含まれる触媒の量は、本発明の効果をより得やすくするために、単位面積あたり0.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上とすることが望ましく、1.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上とすることがより望ましく、3  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上とすることがさらに望ましい。一方、本発明では触媒の利用効率が向上することから、比較的少ない量の触媒でも十分な反応性が得られるので、5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下でも十分な出力密度が得られる。
- [0023] また、本実施形態の液体燃料電池用発電素子は、正極と、負極と、固体電解質とが、電極・電解質一体化物を形成し、複数の電極・電解質一体化物が同一平面上に配置されていることが好ましい。電池の厚さを薄くすることが可能となるからである。
- [0024] 負極は、例えば、多孔性の炭素材料からなる拡散層と、触媒を担持した導電性物質、プロトン伝導性物質およびフッ素樹脂バインダからなる触媒層とを積層して構成される。
- [0025] 負極はメタノールなどの液体燃料を酸化する機能を有しており、その触媒には、例えば、白金微粒子や、鉄、ニッケル、コバルト、錫、ルテニウム、金などと白金との合金微粒子などが用いられるが、これらに限定されるものではない。
- [0026] 触媒の担体である導電性物質は、例えばBET比表面積が10  $\text{m}^2/\text{g}$ 〜2000  $\text{m}^2/\text{g}$ 、粒子径が20  $\text{nm}$ 〜100  $\text{nm}$ のカーボンブラックなどの炭素粉末などが用いられる。この炭素粉末に上記触媒を例えばコロイド法を用いて担持する。炭素粉末と触媒の重量比は、炭素粉末100重量部に対し、触媒を5重量部〜400重量部とすることが好ましい。この範囲内であれば、十分な触媒活性が得られ、また触媒の粒子径が大

きくなりすぎず、触媒活性が低下しないからである。

- [0027] プロトン伝導性物質としては、例えば、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂、スルホン化ポリエーテルスルホン酸樹脂、スルホン化ポリイミド樹脂などのスルホン酸基を有する樹脂を用いることができるが、これらに限定されるものではない。このようなプロトン伝導性物質の含有量は、触媒担持炭素粉末100重量部に対し、2重量部〜200重量部とすることが好ましい。この範囲内であれば、十分なプロトン伝導性が得られ、また電気抵抗が大きくなりすぎず、電池性能が低下しないからである。
- [0028] また、フッ素樹脂バインダとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(E/TFE)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)およびポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。フッ素樹脂バインダの含有量は、触媒担持炭素粉末100重量部に対し、0.01重量部〜100重量部とすることが好ましい。この範囲内であれば、十分な結着性が得られ、また電気抵抗が大きくなりすぎず、電池性能が低下しないからである。
- [0029] 正極は、例えば、多孔性の炭素材料からなる拡散層と、触媒を担持した炭素粉末、プロトン伝導性物質およびフッ素樹脂バインダからなる触媒層とを積層して構成される。正極は、酸素を還元する機能を有しており、上記負極とほぼ同様に構成することができる。
- [0030] なお、液体燃料電池では、液体燃料が、負極側から固体電解質を透過して正極側に侵入し、正極の触媒上で酸素と反応して正極電位を低下させる、いわゆるクロスオーバーが問題となることがある。このような場合、固体電解質と正極の触媒層との間に、液体燃料を酸化する酸化触媒層を設けることにより、液体燃料が正極の触媒層に達する前に酸化され、クロスオーバーを抑制することができる。
- [0031] 酸化触媒層での反応が正極の電位に影響しないようにするためには、酸化触媒層に絶縁性材料を含有させて、酸化触媒層中の触媒と正極の触媒層との導通を防ぐことが望ましく、例えば、液体燃料を酸化する触媒を絶縁性材料に担持して複合化した



材料(複合材)を、酸化触媒層に含有させることができる。

- [0032] 酸化触媒層に含まれる絶縁性材料としては、特に制限はないが、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの無機物質や、PTFE、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル、アイオノマー、ブチルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体およびエチレン-アクリル酸共重合体などの樹脂が用いられる。絶縁性材料のBET比表面積は、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 〜 $2000\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、平均粒子径は $20\text{nm}$ 〜 $100\text{nm}$ であることが好ましい。絶縁性材料への上記触媒の担持は、例えば、コロイド法などにて行うことができる。
- [0033] また、酸化触媒層に用いる触媒は、正極または負極の触媒層に用いる触媒と同様のものを用いることができる。
- [0034] 絶縁性材料と触媒との重量比は、絶縁性材料100重量部に対し、触媒は5重量部〜400重量部であることが好ましい。この範囲内であれば、十分な触媒活性が得られるからである。また、例えば、絶縁性材料上に触媒をコロイド法などにて析出させる方法で複合材が作製される場合、絶縁性材料と触媒との重量比が上記範囲内であれば、触媒の径が大きくなりすぎず、十分な触媒活性が得られる。
- [0035] 一方、固体電解質と正極の触媒層との間のプロトン伝導性を確保するために、酸化触媒層には、プロトン伝導性材料を含有させることが望ましい。さらに、酸化触媒層を多孔質構造にすることにより、酸化触媒層中の触媒に酸素が供給されやすくなり、酸化触媒層において液体燃料を効率良く酸化させることができる。
- [0036] 酸化触媒層に含まれるプロトン伝導性材料としては、特に制限はなく、例えば、正極および負極の触媒層に含まれるプロトン伝導性材料と同様のものを用いることができる。酸化触媒層に含まれるプロトン伝導性材料の含有量は、触媒を担持した複合材100重量部に対し、5重量部〜900重量部であることが好ましい。この範囲内であれば、十分なプロトン伝導性が得られ、また空気の拡散性も良く、液体燃料の酸化が十分に行えるからである。
- [0037] 酸化触媒層には、必要に応じてバインダを含有させることができる。バインダの種類は特に制限はされないが、フッ素樹脂など、上記正極または負極の触媒層に用いられるバインダと同様のものを用いることができる。また、酸化触媒層におけるバインダ

の含有量は、触媒を担持した複合材100重量部に対し、0.01重量部〜100重量部であることが好ましい。この範囲内であれば、酸化触媒層について十分な結着性が得られ、プロトン伝導性を著しく損うことなく、液体燃料の酸化が十分に行えるからである。

[0038] 固体電解質は、電子伝導性を持たずプロトンを輸送することが可能な材料により構成される。例えば、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂膜、具体的には、デュポン社製の“ナフィオン”（商品名）、旭硝子社製の“フレミオン”（商品名）、旭化成工業社製の“アシプレックス”（商品名）などにより固体電解質を構成することができる。その他では、スルホン化ポリエーテルスルホン酸樹脂膜、スルホン化ポリイミド樹脂膜、硫酸ドーブポリベンズイミダゾール膜などからも構成することができる。

[0039] 次に、本発明の液体燃料電池用発電素子の製造方法の実施の形態について説明する。本発明の液体燃料電池用発電素子の製造方法の一例は、触媒層の製造工程として、触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を溶媒に分散させる工程と、上記溶媒を除去して、上記材料を凝集させて複合粒子を形成する工程と、上記複合粒子を粉砕する工程とを含むことを特徴とする。

[0040] また、本発明の液体燃料電池用発電素子の製造方法の他の一例は、触媒層の製造工程として、触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を混合して造粒することにより複合粒子を形成する工程とを含むことを特徴とする。

[0041] 上記複合粒子を形成することにより、触媒層に含まれる材料粒子の粒子径の制御が容易となり、触媒層の細孔径 $0.3\mu\text{m}$ 〜 $2.0\mu\text{m}$ の細孔容積を、全細孔容積に対して4%以上とすることが容易となる。

[0042] 複合粒子の具体的な形成方法としては、貴金属触媒を担持した炭素粉末とプロトン伝導性樹脂とを低級飽和一価アルコール水溶液（溶媒）に分散し、この分散液の溶媒を除去して凝集させ、その後に粉砕することによって複合粒子を形成する方法や、貴金属触媒を担持した炭素粉末とプロトン伝導性樹脂とを混合して造粒することによって複合粒子を形成する方法などが好適に用いられる。この造粒としては、転動造粒、振動造粒、混合造粒、解砕造粒、転動流動造粒、スプレードライ法による造粒などが採用できる。

[0043] その他に、触媒層の細孔径 $0.3\mu\text{m}$ – $2.0\mu\text{m}$ の細孔容積を、全細孔容積に対して4%以上とする方法(空孔の分布を制御する方法)としては、触媒を担持した炭素粉末に比べて相対的に大きな無機粒子や繊維状物質を添加する方法もある。例えば、黒鉛、アルミナ、シリカ、チタニアなどの無機粒子、ナイロン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリプロピレンなどの有機繊維などを添加することにより、空孔分布の制限が可能である。

[0044] 次に、前述の材料を用いて燃料電池用発電素子を作製する方法について具体的に説明する。まず、上記触媒を担持した炭素粉末、プロトン伝導性物質、およびフッ素樹脂バインダを、水と低級飽和一価アルコールからなる溶媒中に均一に分散する。このとき固形分量は分散液の全重量に対して1重量%–70重量%が好ましい。1重量%未満では十分な粘性が得られず、作業性が悪く、70重量%を超えると粘性が高くなりすぎて、作業性が悪くなるからである。分散は、例えば、ボールミル、ジェットミル、超音波分散機などを用いて行うことが出来るが、これらに限定されない。

[0045] 次に、分散して得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去する。これにより固形分が凝集して複合粒子が形成される。その後、この複合粒子を所定の粒子サイズにするために粉砕する。粒子サイズは $0.1\mu\text{m}$ – $3000\mu\text{m}$ が好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ 未満では電極作製後の空孔サイズが小さくなってしまい、空気(酸素)、または液体燃料の拡散性が低下してしまう。 $3000\mu\text{m}$ を超えると空孔サイズが大きくなりすぎて、電極の電子伝導性やイオン伝導性が低下してしまう。粉砕方法は、例えば、ローラーミル、ハンマーミル、ボールミル、オングミルなどを用いて行なうことが出来るが、これらに限定されない。次に、粉砕した複合粒子を水と低級飽和一価アルコールとの混合液中で均一に分散してスラリーとする。このとき固形分量は分散液の全重量に対して1重量%–70重量%が好ましい。1重量%未満では十分な粘性が得られず、作業性が悪く、70重量%を超えると粘性が高くなりすぎて、作業性が悪くなるからである。このとき分散は、凝集した複合粒子が再び崩れない程度に行う。分散は、例えば、ボールミル、ジェットミル、超音波分散機などを用いて行うことが出来るが、これらに限定されない。

[0046] その後、上記で得られたスラリーを、多孔性の炭素材料からなる拡散層に塗布して

乾燥する。続いて熱プレスを行うことで、バインダが溶融結着し、電極が形成される。熱プレスの温度は、バインダの種類によって異なるが、使用するバインダのガラス転移点以上、ガラス転移点を20℃上回る温度以下に設定することが好ましい。プレスの圧力は3MPa～50MPaが好ましい。3MPa未満では電極の成形が十分でなく、50MPaを超えると電極内のポアがつぶれてしまい、電池性能が低下するからである。

[0047] 続いて、この電極の触媒層が固体電解質に接するように、電極で固体電解質を挟持し、熱プレスで圧着して電極・電解質一体化物を作製する。熱プレスの温度は、100℃～180℃に設定することが好ましい。プレスの圧力は3MPa～50MPaが好ましい。100℃未満、3MPa未満では電極の成形が十分でなく、180℃および50MPaを超えると電極内のポアがつぶれてしまい、電池性能が低下するからである。

[0048] なお、固体電解質と正極の触媒層との間に、液体燃料を酸化する酸化触媒層を設ける場合は、あらかじめ正極の触媒層上あるいは固体電解質上に酸化触媒層を形成しておいてから、正極と固体電解質との一体化を行えばよい。

[0049] 酸化触媒層は、例えば下記のようにして作製する。白金などの触媒が絶縁性材料に担持された複合材と、プロトン伝導性材料と、フッ素樹脂バインダとを、水と低級飽和一価アルコールとを含む混合溶媒に均一に分散してスラリーを得る。このとき、固形分量は、スラリーの全重量の1重量%～70重量%であると好ましい。1重量%未満では十分な粘性が得られないため作業性が悪く、70重量%を超えると粘性が高くなりすぎて作業性が悪くなるからである。

[0050] 上記固形分の分散方法は、特に制限はないが、正極の触媒層の形成の際と同様の方法で行うことができる。即ち、得られたスラリーを、正極の触媒層側に塗布して乾燥する。続いて、これらを熱プレスして、スラリー中のバインダを溶融結着させて、酸化触媒層を得る。熱プレスの温度および圧力は、バインダの種類によって異なるが、正極の触媒層の形成の場合と同様でよい。圧力が低すぎると酸化触媒層の成形性が良くなく、圧力が高すぎると酸化触媒層内のポアがつぶれてしまい、電池性能が低下するからである。

[0051] 酸化触媒層の厚さは、電極・電解質一体化物の作製後であって、この電極・電解質一体化物が燃料電池の部品として組み込まれる前においては、1  $\mu\text{m}$ ～200  $\mu\text{m}$ が

好ましい。薄すぎると、液体燃料の酸化や酸素の還元を行うための触媒の量が不十分となり、厚すぎるとプロトン伝導性が低下して電池性能が低下する場合があるためである。なお、上記電極・電解質一体化物が燃料電池の部品として組み込まれた状態においても、酸化触媒層の厚さは、組み込まれる前とほとんど変わらず、約 $1\mu\text{m}$ 〜 $200\mu\text{m}$ であるのが望ましい。

- [0052] 次に、本発明の液体燃料電池の実施の形態を図面に基づき説明する。図1は、本発明の液体燃料電池の一例を示す断面図である。但し、図1では、図面の理解の容易のため各部品の寸法の比率は適宜変更してある。
- [0053] 正極8は、例えば、多孔性の炭素材料からなる拡散層8aと、触媒を担持した炭素粉末を含む触媒層8bとを積層して構成される。
- [0054] 固体電解質10は、電子伝導性を持たずプロトンを輸送することが可能な材料により構成される。
- [0055] 負極9は、拡散層9aと触媒層9bとからなり、燃料からプロトンを生成する機能、即ち燃料を酸化する機能を有しており、例えば、上記正極と同様に構成することができる。
- [0056] 正極8、負極9および固体電解質10は、積層されて電極・電解質一体化物を構成している。即ち、電極・電解質一体化物は、正極8と、負極9と、正極8と負極9との間に設けられた固体電解質10とから構成されている。また、上記電極・電解質一体化物は同一電池容器内の同一平面上に複数個配置されている。
- [0057] 負極9の固体電解質10と反対側には液体燃料4を貯蔵する燃料タンク3が隣接して設けられている。液体燃料4としては、例えば、メタノール水溶液、エタノール水溶液、ジメチルエーテル、水素化ホウ素ナトリウム水溶液、水素化ホウ素カリウム水溶液、水素化ホウ素リチウム水溶液などが用いられる。燃料タンク3は、例えば、PTFE、硬質ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの樹脂や、ステンレス鋼などの耐食性金属から構成されている。但し、燃料タンク3を金属で構成する際には、同一電池容器内に配置されているそれぞれの負極同士が電氣的に短絡しないように絶縁体を導入する必要がある。燃料タンク3の負極9と接する部分には燃料供給孔3aが設けられており、この部分から液体燃料4が負極9へと供給される。また、液体燃料

4を含浸して保持し且つ負極9に液体燃料4を供給する燃料吸い上げ材5が、負極9と接する個所を含む燃料タンク3の内部に設けられている。これにより、液体燃料4が消費されても、液体燃料4と負極9との接触が維持されるため、液体燃料4を最後まで使い切ることができる。燃料吸い上げ材5としてはガラス繊維を用いることができるが、液体燃料4の含浸によって寸法が余り変化せず、化学的にも安定なものであれば他の材料を用いてもよい。

[0058] 正極8の固体電解質10と反対側にはカバー板2が設けられており、カバー板2の正極8と接する部分には空気孔1が設けられている。これにより、空気孔1を通して大気中の酸素が正極8と接することになる。カバー板2の端部には、カバー板2と燃料タンク3を貫通する構造を持つ気液分離孔兼燃料充填口6bが設けられている。この気液分離孔兼燃料充填口6bの燃料タンク3と反対側には脱着可能な気液分離膜6aが設けられている。この気液分離膜6aは細孔を持つPTFE製シートからなり、放電反応で生成した二酸化炭素などを、液体燃料4を漏液させることなく燃料タンク3から放出させることができる。また、気液分離膜6aを脱着可能とすることで、液体燃料4を補充する時の充填口ともなる。気液分離孔兼燃料充填口6b、カバー板2および空気孔1は、例えば、燃料タンク3と同様の材料から構成されている。

[0059] 正極8と隣接する電極・電解質一体化物の負極9とは、集電体7によって電氣的に接続されている。集電体7は隣接する電極・電解質一体化物を電氣的に直列に接続する役割を持ち、同一電池容器内に並べられた全ての電極・電解質一体化物は集電体7によって電氣的に直列に接続される。集電体7は、例えば、白金、金などの貴金属や、ステンレス鋼などの耐食性金属、またはカーボンなどから構成されている。

[0060] 図1では、固体電解質10と正極8の触媒層8bとの間には酸化触媒層を配置していない液体燃料電池用発電素子を用いた例を示したが、図2に示すように酸化触媒層を配置することもできる。図2は、本発明の液体燃料電池用発電素子の一例を示す断面図であり、固体電解質10と正極8の触媒層8bとの間に、液体燃料を酸化するための酸化触媒層11を設けた例を示したものである。なお、図2では、図1と共通する部分には、同一の記号を付し、その説明は省略した。

[0061] 以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施

例に限定されるものではない。

[0062] (実施例1)

以下のようにして、図1と同様の構造の液体燃料電池を作製した。

[0063] 正極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、ライオンアクゾ社製の“ケッチェンブラックEC”(商品名)を50重量部、平均粒子径3nmの白金微粒子を50重量%担持した平均粒子径5  $\mu$  mの白金担持カーボン(7重量部、エレクトロケム(Electrochem)社製のプロトン伝電性物質“ナフィオン(Nafion)”(商品名、固形分濃度5重量%)を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで200rpmの回転数で1時間処理して粉碎した。その結果、平均粒子径10  $\mu$  mの複合粒子が得られた。

[0064] 次に、得られた複合粒子10重量部を、水89重量部と1-プロパノール1重量部に加え、攪拌機を用いて100rpmの回転数で1分攪拌して、複合粒子が分散したスラリーを得た。得られたスラリーを固体電解質であるデュポン社製の“ナフィオン117”(商品名、厚さ180  $\mu$  m)の片面に白金量が3.0mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布して乾燥して、固体電解質の片面に正極の触媒層を形成した。

[0065] 負極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、上記“ケッチェンブラックEC”を50重量部、平均粒子径3nmの白金ルテニウム合金(合金重量比1:1)微粒子を50重量%担持した平均粒子径3  $\mu$  mの白金担持カーボン(7重量部、上記“ナフィオン”を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで200rpmの回転数で1時間処理して粉碎した。その結果、平均粒子径9  $\mu$  mの複合粒子が得られた。次に、この複合粒子を用いて、正極の触媒層が形成された面とは反対側の上記固体電解質の片面に白金ルテニウム量が3.0mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布した以外は、上記正極と同様にして負極の触媒層を形成した。

[0066] 次に、上記のようにして形成した正極の触媒層、固体電解質、および負極の触媒層の積層体を120℃、10MPaの条件で3分間熱プレスを行い、電極・電解質一体化物

を作製した。なお、電極面積は正極、負極ともに $10\text{cm}^2$ とした。

[0067] 得られた電極・電解質一体化物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、正極の触媒層の厚さは $52\mu\text{m}$ 、負極の触媒層の厚さは $50\mu\text{m}$ であった。得られた電極・電解質一体化物の各触媒層の細孔分布をマイクロメリテックス社製の水銀ポロシメータ“ポアサイザ9310”（商品名）で測定した結果、いずれの触媒層も細孔径 $0.3\mu\text{m}$ 〜 $2.0\mu\text{m}$ の細孔容積は、全細孔容積に対して10%であった。

[0068] なお、拡散層としては厚さ $400\mu\text{m}$ のカーボンクロスを用いた。また、正極の固体電解質と反対側に設けられているカバー板および燃料タンクは、ステンレス(SUS316)に絶縁性の塗膜として日本ペイント社製のフェノール樹脂系塗料“マイカスA”（商品名）を塗布したもので構成した。正極集電体は厚さ $10\mu\text{m}$ の金製のシートからなり、エポキシ樹脂を用いて正極と接着した。液体燃料としては、5重量%のメタノール水溶液を用いた。負極集電体は正極集電体と同様の材質で構成した。気液分離膜は細孔を持つPTFE製の膜から構成した。

[0069] （実施例2）

正極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、ライオンアクゾ社製の“ケッチェンブラックEC”（商品名）を50重量部、平均粒子径 $3\text{nm}$ の白金微粒子を50重量%担持した平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の白金担持カーボンを7重量部、エレクトロケム(Electrochem)社製のプロトン伝導性物質“ナフィオン(Nafion)”（商品名、固形分濃度5重量%）を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで50rpmの回転数で10分処理して粉碎した。その結果、平均粒子径 $120\mu\text{m}$ の複合粒子が得られた。得られた複合粒子を白金量が $3.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように秤量・配置して、16MPaの圧力で加圧成形して正極の触媒層を形成した。

[0070] 負極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、上記“ケッチェンブラックEC”を50重量部、平均粒子径 $3\text{nm}$ の白金ルテニウム合金（合金重量比1:1）微粒子を50重量%担持した平均粒子径 $3\mu\text{m}$ の白金担持カーボンを7重量部、上記“ナフィオン”を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一



に混合・分散し、得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで50rpmの回転数で10分処理して粉碎した。その結果、平均粒子径 $110\mu\text{m}$ の複合粒子が得られた。得られた複合粒子を白金ルテニウム量が $3.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように秤量・配置して、 $16\text{MPa}$ の圧力で加圧成形して負極の触媒層を形成した。なお、電極面積は正極、負極ともに $10\text{cm}^2$ とした。

[0071] 次に、上記のように形成した正極の触媒層および負極の触媒層で、固体電解質であるデュポン社製の“ナフィオン117”（商品名、厚さ $180\mu\text{m}$ ）を挟み、 $120^\circ\text{C}$ 、 $10\text{MPa}$ の条件で3分間熱プレスを行い、電極・電解質一体化物を作製した。なお、電極面積は正極、負極ともに $10\text{cm}^2$ とした。

[0072] 得られた電極・電解質一体化物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、正極の触媒層の厚さは $70\mu\text{m}$ 、負極の触媒層の厚さは $75\mu\text{m}$ であった。得られた電極・電解質一体化物の各触媒層の細孔分布をマイクロメリテックス社製の水銀ポロシメータ“ポアサイザ9310”（商品名）で測定した結果、いずれの触媒層も細孔径 $0.3\mu\text{m}$ – $2.0\mu\text{m}$ の細孔容積は、全細孔容積に対して15%であった。

[0073] 上記電極・電解質一体化物を用いた以外は実施例1と同様にして液体燃料電池を作製した。

[0074] （実施例3）

正極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、ライオンアクゾ社製の“ケッチェンブラックEC”（商品名）を50重量部、平均粒子径 $3\text{nm}$ の白金微粒子を50重量%担持した平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の白金担持カーボンを7重量部、エレクトロケム（Electrochem）社製のプロトン伝導性物質“ナフィオン（Nafion）”（商品名、固形分濃度5重量%）を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーをスプレードライ法にて造粒した。その結果、平均粒子径 $30\mu\text{m}$ の複合粒子が得られた。

[0075] 次に、得られた複合粒子10重量部を、水89重量部と1-プロパノール1重量部とに加え、攪拌機を用いて100rpmの回転数で1分攪拌して、複合粒子が分散したスラリーを得た。得られたスラリーを固体電解質であるデュポン社製の“ナフィオン117”（商品名、厚さ $180\mu\text{m}$ ）の片面に白金量が $3.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布して乾燥して

、固体電解質の片面に正極の触媒層を形成した。

[0076] 負極の触媒層は以下のようにして作製した。先ず、上記“ケッチェンブラックEC”を50重量部、平均粒子径3nmの白金ルテニウム合金(合金重量比1:1)微粒子を50重量%担持した平均粒子径3 $\mu$ mの白金担持カーボンを7重量部、上記“ナフィオン”を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーをスプレードライ法にて造粒した。その結果、平均粒子径28 $\mu$ mの複合粒子が得られた。次に、この複合粒子を用いて、正極の触媒層が形成された面とは反対側の上記固体電解質の片面に白金ルテニウム量が3.0mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布した以外は、上記正極と同様にして負極の触媒層を得た。

[0077] 次に、上記のように形成した正極の触媒層、固体電解質、および負極の触媒層の積層体を120℃、10MPaの条件で3分間熱プレスを行い、電極・電解質一体化物を作製した。なお、電極面積は正極、負極ともに10cm<sup>2</sup>とした。

[0078] 得られた電極・電解質一体化物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、正極の触媒層の厚さは60 $\mu$ m、負極の触媒層の厚さは62 $\mu$ mであった。得られた電極・電解質一体化物の各触媒層の細孔分布をマイクロメリテックス社製の水銀ポロシメータ“ポアサイザ9310”(商品名)で測定した結果、いずれの触媒層も細孔径0.3 $\mu$ m〜2.0 $\mu$ mの細孔容積は、全細孔容積に対して13%であった。

[0079] 上記電極・電解質一体化物を用いた以外は実施例1と同様にして液体燃料電池を作製した。

[0080] (実施例4)

以下のようにして、固体電解質上に酸化触媒層を形成した。平均粒子径20nmの白金担持シリカ7重量%と、エレクトロケム(Electrochem)社製のプロトン伝電性物質“ナフィオン(Nafion)”(商品名、固形分濃度5重量%)93重量%とを、超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーを固体電解質であるデュポン社製の“ナフィオン117”(商品名、厚さ180 $\mu$ m)の片面に白金量が1.0mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布して乾燥して、固体電解質の片面に酸化触媒層を形成した。なお、白金担持シリカは、平均粒子径20nmのシリカと、平均粒子径5nmの白金微粒子とからなり、

シリカと白金微粒子との重量比は、シリカ100重量部に対して、白金微粒子100重量部である。また、酸化触媒層において、白金担持シリカ100重量部に対して、上記“ナフィオン”は66重量部含まれている。

- [0081] また、正極の触媒層は以下のようにして作製した。先ず、ライオンアクゾ社製の“ケッチェンブラックEC”(商品名)を50重量部、平均粒子径3nmの白金微粒子を50重量%担持した平均粒子径5  $\mu$  mの白金担持カーボンを7重量部、エレクトロケム(Electrochem)社製のプロトン伝導性物質“ナフィオン(Nafion)”(商品名、固形分濃度5重量%)を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーをスプレードライ法にて造粒した。その結果、平均粒子径が30  $\mu$  mの複合粒子が得られた。
- [0082] 次に、得られた複合粒子10重量部を、水89重量部と1-プロパノール1重量部とに加え、攪拌機を用いて100rpmの回転数で1分攪拌して、複合粒子が分散したスラリーを得た。得られたスラリーを、固体電解質に塗布された酸化触媒層の上に、白金量が3.0mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布して乾燥し、正極の触媒層を形成した。
- [0083] 負極の触媒層は以下のようにして作製した。先ず、上記“ケッチェンブラックEC”を50重量部、平均粒子径3nmの白金ルテニウム合金(合金重量比1:1)微粒子を50重量%担持した平均粒子径3  $\mu$  mの白金担持カーボンを7重量部、上記“ナフィオン”を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーをスプレードライ法にて造粒した。その結果、平均粒子径が28  $\mu$  mの複合粒子が得られた。次に、この複合粒子を用いて、正極の触媒層が形成された面とは反対側の上記固体電解質の片面に白金ルテニウム量が3.0mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布した以外は、上記正極と同様にして負極の触媒層を形成した。
- [0084] 続いて、上記のように形成した正極の触媒層、酸化触媒層、固体電解質、および負極触媒層の積層体を120℃、10MPaの条件で3分間熱プレスを行い、電極・電解質一体化物を作製した。なお、電極面積は正極、負極ともに10cm<sup>2</sup>とした。
- [0085] 得られた電極・電解質一体化物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、正極の触媒層の厚さは60  $\mu$  m、酸化触媒層の厚さは10  $\mu$  m、負極の触媒層の厚さは62  $\mu$  m

であった。得られた電極・電解質一体化物の各触媒層の細孔分布をマイクロメリテックス社製の水銀ポロシメータ<sup>®</sup>ポアサイザ9310<sup>®</sup> (商品名)で測定した結果、いずれの触媒層も細孔径0.3  $\mu\text{m}$ –2.0  $\mu\text{m}$ の細孔容積は、全細孔容積に対して13%であった。

[0086] 上記電極・電解質一体化物を用いた以外は実施例1と同様にして液体燃料電池を作製した。

[0087] (比較例1)

正極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、ライオンアクゾ社製の<sup>®</sup>ケッチェンブラックEC<sup>®</sup> (商品名)を50重量部、平均粒子径3nmの白金微粒子を50重量%担持した平均粒子径5  $\mu\text{m}$ の白金担持カーボンを7重量部、エレクトロケム (Electrochem) 社製のプロトン伝導性物質<sup>®</sup>ナフィオン (Nafion)<sup>®</sup> (商品名、固形分濃度5重量%)を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーを固体電解質であるデュポン社製の<sup>®</sup>ナフィオン117<sup>®</sup> (商品名、厚さ180  $\mu\text{m}$ )の片面に白金量が3.0mg/ $\text{cm}^2$ になるように塗布して乾燥して、固体電解質の片面に正極の触媒層を形成した。

[0088] 負極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、上記<sup>®</sup>ケッチェンブラックEC<sup>®</sup>を50重量部、平均粒子径3nmの白金ルテニウム合金 (合金重量比1:1) 微粒子を50重量%担持した平均粒子径3  $\mu\text{m}$ の白金担持カーボンを7重量部、上記<sup>®</sup>ナフィオン<sup>®</sup>を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーを、正極の触媒層が形成された面とは反対側の上記固体電解質の片面に白金ルテニウム量が3.0mg/ $\text{cm}^2$ になるように塗布して乾燥して、固体電解質の片面に負極の触媒層を形成した。

[0089] 次に、上記のように形成した正極の触媒層、固体電解質、および負極の触媒層の積層体を120 $^{\circ}\text{C}$ 、10MPaの条件で3分間熱プレスを行い、電極・電解質一体化物を作製した。なお、電極面積は正極、負極ともに10 $\text{cm}^2$ とした。

[0090] 得られた電極・電解質一体化物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、正極の触媒層の厚さは80  $\mu\text{m}$ 、負極の触媒層の厚さは90  $\mu\text{m}$ であった。得られた電極・電解質一体化物の各触媒層の細孔分布をマイクロメリテックス社製の水銀ポロシメータ<sup>®</sup>ポ

アサイザ9310<sup>®</sup>(商品名)で測定した結果、いずれの触媒層も細孔径 $0.3\mu\text{m}$ ~ $2.0\mu\text{m}$ の細孔容積は、全細孔容積に対して2.5%であった。

[0091] 上記電極・電解質一体化物を用いた以外は実施例1と同様にして液体燃料電池を作製した。

[0092] (比較例2)

正極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、ライオンアクゾ社製の“ケッチェンブラックEC”(商品名)を50重量部、平均粒子径3nmの白金微粒子を50重量%担持した平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の白金担持カーボンを7重量部、エレクトロケム(Electrochem)社製のプロトン伝導性物質“ナフィオン(Nafion)”(商品名、固形分濃度5重量%)を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで300rpmの回転数で6時間処理して粉碎した。その結果、平均粒子径 $2.5\mu\text{m}$ の複合粒子が得られた。

[0093] 次に、得られた複合粒子10重量部を、水89重量部と1-プロパノール1重量部に加え、攪拌機を用いて100rpmの回転数で1分攪拌して、複合粒子が分散したスラリーを得た。得られたスラリーを固体電解質であるデュボン社製の“ナフィオン117”(商品名、厚さ $180\mu\text{m}$ )の片面に白金量が $3.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布して乾燥して、固体電解質の片面に正極の触媒層を形成した。

[0094] 負極の触媒層は以下のようにして作製した。まず、上記“ケッチェンブラックEC”を50重量部、平均粒子径3nmの白金ルテニウム合金(合金重量比1:1)微粒子を50重量%担持した平均粒子径 $3\mu\text{m}$ の白金担持カーボンを7重量部、上記“ナフィオン”を86重量部、および水を7重量部、それぞれ準備し、これらを超音波分散機で均一に混合・分散し、得られたスラリーを減圧乾燥して溶媒分を除去した。乾燥して凝集した複合粒子を、遊星ボールミルで300rpmの回転数で6時間処理して粉碎した。その結果、平均粒子径 $2.5\mu\text{m}$ の複合粒子が得られた。次に、この複合粒子を用いて、正極の触媒層が形成された面とは反対側の上記固体電解質の片面に白金ルテニウム量が $3.0\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布した以外は、上記正極と同様にして負極の触媒層を形成した。

- [0095] 次に、上記のようにして形成した正極の触媒層、固体電解質、および負極の触媒層の積層体を120℃、10MPaの条件で3分間熱プレスを行い、電極・電解質一体化物を作製した。なお、電極面積は正極、負極ともに10cm<sup>2</sup>とした。
- [0096] 得られた電極・電解質一体化物の断面を電子顕微鏡で観察したところ、正極の触媒層の厚さは36 μm、負極の触媒層の厚さは38 μmであった。得られた電極・電解質一体化物の各触媒層の細孔分布をマイクロメリテックス社製の水銀ポロシメータ<sup>®</sup>ポアサイザ9310<sup>®</sup>(商品名)で測定した結果、いずれの触媒層も細孔径0.3 μm〜2.0 μmの細孔容積は、全細孔容積に対して2.7%であった。
- [0097] 上記電極・電解質一体化物を用いた以外は実施例1と同様にして液体燃料電池を作製した。
- [0098] 以上のように作製した液体燃料電池を室温(25℃)下で電極単位面積当たり20mAを印加したときの出力を測定した。その結果を細孔径0.3 μm〜2.0 μmの細孔容積の割合と共に表1に示す。
- [0099] [表1]

	細孔容積の割合 (%)	出力 (mW/cm <sup>2</sup> )
実施例1	1.0	5.5
実施例2	1.5	4.8
実施例3	1.3	5.3
実施例4	1.3	6.0
比較例1	2.5	3.0
比較例2	2.7	2.7

- [0100] 表1から明らかなように、実施例1〜実施例4は、比較例1および比較例2に比べて出力が高いことが分かる。これは、実施例1〜実施例4では、触媒層内の細孔構造が最適化されているためと考えられる。特に、固体電解質と正極の触媒層との間に、酸化触媒層を設けた実施例4は、メタノールのクロスオーバーの影響が少なく、より高い出力を得ることができた。

### 産業上の利用可能性

- [0101] 以上説明したように本発明の液体燃料電池用発電素子を用いた液体燃料電池は、触媒の性能を十分に発揮でき、これまでにない高い発電効率が得られ、液体燃料電池を小型化、高容量化できる。このため、この液体燃料電池をパソコン、携帯電話などのコードレス機器の電源に使用することで、コードレス機器の小型化、軽量化を図ることができる。

## 請求の範囲

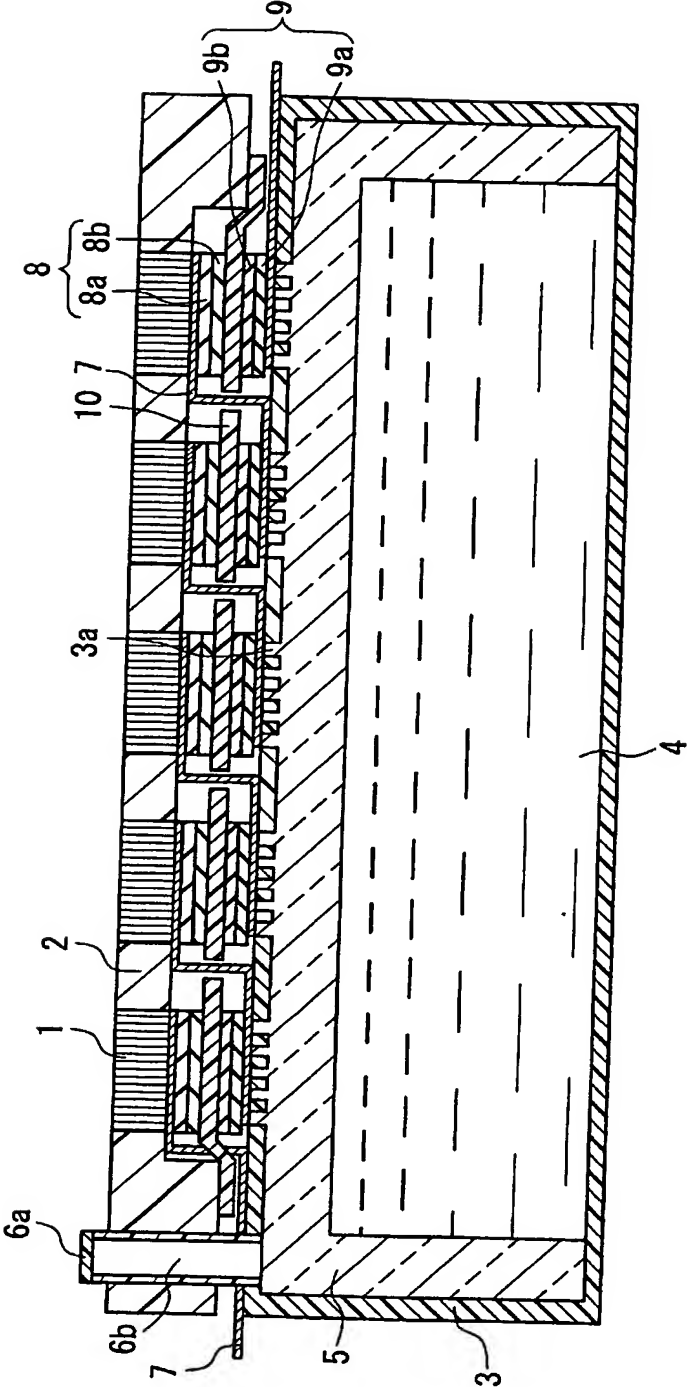
- [1] 酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に配置された固体電解質とを備えた液体燃料電池用発電素子であって、  
前記正極および前記負極が、それぞれ厚さ $20\mu\text{m}$ 以上の触媒層を含み、  
前記それぞれの触媒層の少なくとも一方は、細孔径 $0.3\mu\text{m}$ 〜 $2.0\mu\text{m}$ の細孔を有し、  
前記細孔の細孔容積が、全細孔容積に対して4%以上であることを特徴とする液体燃料電池用発電素子。
- [2] 前記触媒層が、白金、白金-鉄合金、白金-ニッケル合金、白金-コバルト合金、白金-錫合金、白金-ルテニウム合金、および白金-金合金から選ばれる少なくとも一つを触媒として含む請求項1に記載の液体燃料電池用発電素子。
- [3] 前記触媒が、導電性物質に担持されている請求項2に記載の液体燃料電池用発電素子。
- [4] 前記導電性物質が、炭素粉末である請求項3に記載の液体燃料電池用発電素子。
- [5] 前記固体電解質と前記正極の触媒層との間に、液体燃料を酸化する酸化触媒層がさらに配置されている請求項1に記載の液体燃料電池用発電素子。
- [6] 前記酸化触媒層が、絶縁性材料とプロトン伝導性材料とを含む請求項5に記載の液体燃料電池用発電素子。
- [7] 前記酸化触媒層が、液体燃料を酸化する触媒を絶縁性材料に担持して複合化した材料を含む請求項5に記載の液体燃料電池用発電素子。
- [8] 前記酸化触媒層が、多孔質構造を有する請求項5に記載の液体燃料電池用発電素子。
- [9] 前記酸化触媒層の厚さが、 $1\mu\text{m}$ 〜 $200\mu\text{m}$ である請求項5に記載の液体燃料電池用発電素子。
- [10] 請求項1〜9のいずれかに記載の液体燃料電池用発電素子と液体燃料とを備えていることを特徴とする液体燃料電池。
- [11] 前記液体燃料が、メタノール水溶液である請求項10に記載の液体燃料電池。



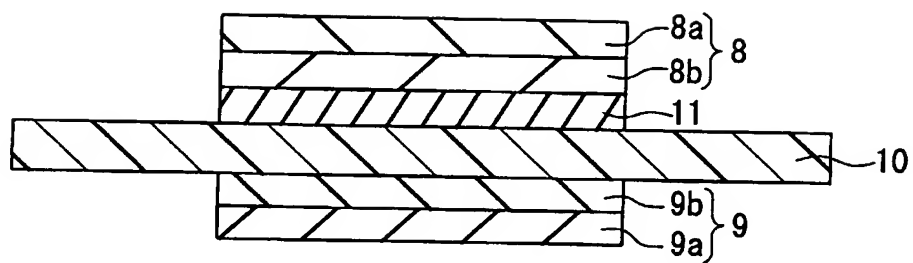
- [12] 酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に配置された固体電解質とを備え、前記正極および前記負極が、それぞれ厚さ $20\mu\text{m}$ 以上の触媒層を含み、前記それぞれの触媒層の少なくとも一方は、細孔径 $0.3\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ の細孔を有し、前記細孔の細孔容積が、全細孔容積に対して4%以上である液体燃料電池用発電素子の製造方法であって、  
触媒層の製造工程として、  
触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を溶媒に分散させる工程と、  
前記溶媒を除去して、前記材料を凝集させて複合粒子を形成する工程と、  
前記複合粒子を粉砕する工程と、  
を含むことを特徴とする液体燃料電池用発電素子の製造方法。
- [13] 前記触媒が、白金、白金-鉄合金、白金-ニッケル合金、白金-コバルト合金、白金-錫合金、白金-ルテニウム合金、および白金-金合金から選ばれる少なくとも一つである請求項12に記載の液体燃料電池用発電素子の製造方法。
- [14] 前記触媒が、導電性物質に担持されている請求項12に記載の液体燃料電池用発電素子の製造方法。
- [15] 前記導電性物質が、炭素粉末である請求項14に記載の液体燃料電池用発電素子の製造方法。
- [16] 酸素を還元する正極と、燃料を酸化する負極と、前記正極と前記負極との間に配置された固体電解質とを備え、前記正極および前記負極が、それぞれ厚さ $20\mu\text{m}$ 以上の触媒層を含み、前記それぞれの触媒層の少なくとも一方は、細孔径 $0.3\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ の細孔を有し、前記細孔の細孔容積が、全細孔容積に対して4%以上である液体燃料電池用発電素子の製造方法であって、  
触媒層の製造工程として、  
触媒と、プロトン伝導性物質とを含む材料を造粒することにより複合粒子を形成する工程を含むことを特徴とする液体燃料電池用発電素子の製造方法。
- [17] 前記触媒が、白金、白金-鉄合金、白金-ニッケル合金、白金-コバルト合金、白金-錫合金、白金-ルテニウム合金、および白金-金合金から選ばれる少なくとも一つである請求項16に記載の液体燃料電池用発電素子の製造方法。

- [18] 前記触媒が、導電性物質に担持されている請求項16に記載の液体燃料電池用発電素子の製造方法。
- [19] 前記導電性物質が、炭素粉末である請求項18に記載の液体燃料電池用発電素子の製造方法。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017364

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/86, H01M4/90, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/86, H01M4/90, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-338651 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 07 December, 2001 (07.12.01), Par. Nos. [0037] to [0046]; Fig. 4 (Family: none)	1-19
A	JP 9-92293 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 April, 1997 (04.04.97), (Family: none)	1-19
A	JP 2003-317742 A (NEC Corp.), 07 November, 2003 (07.11.03), (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 February, 2005 (15.02.05)

Date of mailing of the international search report  
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017364

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-15743 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 January, 2002 (18.01.02), (Family: none)	1-19
A	JP 4-305249 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 October, 1992 (28.10.92), (Family: none)	1-19
A	WO 01/099216 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 December, 2001 (27.12.01), & US 2003/0143454 A1 & EP 1294034 A1	1-19
P,A	JP 2004-296435 A (Toray Industries, Inc.), 21 October, 2004 (21.10.04), (Family: none)	1-19

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/86, H01M4/90, H01M8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/86, H01M4/90, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-338651 A (三洋電機株式会社) 2001.12.07, 段落【0037】 - 【0046】, 【図4】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 9-92293 A (松下電器産業株式会社) 1997.04.04 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2003-317742 A (日本電気株式会社) 2003.11.07 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2002-15743 A (旭硝子株式会社) 2002.01.18 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 4-305249 A (松下電器産業株式会社) 1992.10.28 (ファミリーなし)	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.02.2005

国際調査報告の発送日

01.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

守安 太郎

4X

3348

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き). 関連すると認められる文献